

**J.P. Hei. 6 - 279061**

(19) Patent Office of Japan (JP)

(12) (Laid Open) Patent Kokai Publication (A)

(11) Laid Open Patent Publication Number : J.P. Hei. 6 - 279061

(43) Date of Publication of the Unexamined Patent : October 4, J.P. Hei. 6 (1994)

Examination Request : Not Requested

Number of Claims : 2    OL    (Total of 4 pages in the Japanese original)

---

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	Classification	Internal Filing Codes
C 03 C    17/42		7003 - 4G
H 01 J    29/89		
// H 01 J    9/20	A	7250-5E

---

(54) **Title of the Invention : Soiling Preventive Low Reflection Index Glass Product**

(21) Application Number : J.P. Hei. 5 (1993)

(22) Date of Filing : March 24, J.P. Hei. (1993)

(71) Assignee and Address : 000004008

Nippon Ita Glass K.K.

3-5-11 Doshu-Cho Chuo-Ku, Osaka-Shi, Osaka-To

(72) Inventor and Address : Hiroaki Ohta

Nippon Ita Glass K.K.

3-5-11 Doshu-Cho Chuo-Ku, Osaka-Shi, Osaka-To

(72) Inventor and Address : Hirotsugu Nagayama

Nippon Ita Glass K.K.

3-5-11 Doshu-Cho Chuo-Ku, Osaka-Shi, Osaka-To

(74) Representative : Patent Attorney : Seiichi Ohno

---

**(54) [Title of the Invention] Soiling Preventive Low Reflective Index Glass Product****(57) [Abstract]**

**[Objective]** This invention relates to the soiling preventive low reflective index glass used for those such as the CRT of personal computers.

**[Construction]** The soiling preventive low reflective glass product which is characterized by being comprised of the glass substrate (1), the porous reflection preventive membrane (2) formed on the surface of this glass substrate (1), and the fluorosilane soiling preventive layer (3) formed on the surface of said reflection preventive membrane (2).

[Claims]

[Claim 1] The soiling preventive low reflective glass product which is characterized by being comprised of the glass substrate (1), the porous reflection preventive membrane (2) formed on the surface of this glass substrate (1), and the fluoro silane soiling preventive layer (3) formed on the surface of said reflection preventive membrane (2).

[Claim 2] The soiling preventive low reflective index glass product described in Claim (1) where the aforementioned soiling layer (3) is produced with the decompression CVD method.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001] [Industrial Application Area]

This invention relates to the soiling preventive low reflective index glass used for the front glasses of CRT, for example, of personal computers.

[0002] [Prior Technology]

Along with the rapid progress of office automation, eye fatigue due to extended CRT work has become a problem. To ease this problem, reflection preventive glass has been used on the front side of CRTs. As methods to make the glass reflection index small, (i) low refractive index membranes, (ii) multiple layer interference membranes, and (iii) porous membrane have been utilized.

[0003] Reduction in the reflective index by a low refractive index membrane is based on the results of optical interference. Theoretically, the reflective index at a wavelength of  $\lambda$  is 0 when the optical membrane thickness of the covered membrane is  $\lambda/4$  and the refractive index ( $n_f$ ) of the covered membrane at a wavelength of  $\lambda$  and the refractive index ( $n_g$ ) of glass has a relationship of  $n_f = n_g^{1/2}$ . In reality,  $MgF_2$  ( $n_f = 1.38$ ) which possesses a refractive index near this or cryolite ( $AlF_3 \cdot 3NaF$ ,  $n_f = 1.33$ ) are used.

[0004] The multiple layer interference membrane is based on the optical multiple layer interference theory, and is high refractive index membranes and low refractive index membranes laminated sequentially; it is possible to reduce the reflective index at wide wavelength zones compared to single layer membranes. In terms of material,  $MgF_2$  is normally used as the low refractive index membrane, and  $SiO_2$  ( $n_f = 1.46$ ) is used as the high refractive index membrane.

[0005] Also, as the porous layer, the skeleton layer obtained at the time the surface of the glass which is treated with inorganic acid can be listed as a representative. This skeleton layer is formed by removing from the surface layer a composition such as sodium and

potassium, which are compositions other than the silicon oxide in the surface layer of the substrate, into a liquid solution by soaking the silicate glass substrate in a silica over-saturated solution of hydrofluosilic acid of 1 ~ 4 concentration per one liter for 1 ~ 4 hours at 25 ~ 50°C.

[0006] The diameter of each skeleton of the skeleton layer so obtained is a few nm ~ a few tens of nm. Also, the thickness of the skeleton layer becomes larger by extending the contact time of the substrate and the over-saturated liquid solution of hydrofluosilic acid, but 10 nm ~ 300 nm is appropriate. If it exceeds 300 nm, the transparency of the glass product becomes lowered and is not preferred.

[0007] [The Problems Solved by the Invention]

As the three above mentioned reflection preventive performances are compared, generally, the multiple layer interference membrane and the porous layers are especially excellent.

[0008] However, the multiple layer interference membrane is not only difficult in terms of controlling the membrane thickness, but it is also high in cost. These are the unavoidable problems of multiple layer membranes.

[0009] On the other hand, porous layers are advantageous in terms of cost inasmuch as it is from a one layer treatment, but it soils easily due to its surface being protruded and convex; for example, if fingers contact the front side glass panel, the oil component on the fingers easily becomes attached and is difficult to remove. Moreover, there is a problem in that if the soil removal is done too harshly, the surface is easily scratched.

[0010] [Method for Solving the Problem]

In order to solve the problem points which low reflective glass possessing the above mentioned porous layer holds, the low reflective glass product of this invention has a soil preventive layer made of fluorosilane installed on its front-most side.

[0011] As for the material to form this soil preventive layer, any can be used as long as it possesses a low surface free energy as well as chemical bonding with the surface of the porous layer. Although ordinary silane coupling agents and polyorgano siloxane also have some effectiveness and can be used, as a result of focused research, the present inventors discovered that fluorosilane series materials are especially effective. As the fluorosilane series material, it is possible to use fluorosilane possessing at least one chlorine on its one end, but heptadecafluoromethyldichlorosilane and heptadecafluorotrichlorosilane can be

used most suitably.

[0012] The membrane attachment method of the soil preventive layer is not especially limited, and the publicly known rubbing method, dipping method, and sol-gel method can be used; but from the point of its uniform membrane formation onto the porous material, it became clear that the decompression CVD method is effective.

[0013] The vacuum degree in the CVD treatment is good if it is set so that a sufficient steam pressure of the fluorosilane series material is obtained. Accordingly, while it differs according to the substrate surface material and the kind of the treatment agent, normally, about 10 Torr is sufficient.

[0014] In order to promote the reaction of the soiling preventive layer and the substrate surface, heating the substrate at the time of the CVD treatment is effective. While it differs according to the substrate material and the kind of the treatment agent, the heating temperature is sufficient at about 80°C when the treatment is done using a fluorosilane series treatment agent possessing at least one chlorine on its one end. This reaction is the de-hydrochloric acid reaction of fluorosilane possessing a Si-OH group and chlorine group.

[0015] It is preferred that the soiling preventive layer be a single molecule membrane.

[0016] [Practical Example]

The soiling preventive low reflective glass pertaining to the practical example of this invention shown in Diagram 1 is explained in detail. Diagram 1 shows a vertical cross-sectional diagram of the substrate where a soiling preventive treatment was administered to soda lime glass which was formed with a porous reflection preventive membrane on its surface. 1 is the glass substrate; 2 is the porous low reflective index membrane; and 3 is the soiling preventive layer. The match stick which constructs the soiling preventive layer 3 expresses the perfluoro group molecule, and its head part is the bonding molecule of the substrate and the siloxane and enters into the pores of the porous low reflective index membrane.

[0017] After soda lime glass plate was dipped in a 1.0% hydrofluoric acid solution for 30 minutes and its surface soil was dropped, it was washed with water. Next, a silica over-saturated solution was prepared at a temperature of 35°C by dissolving silica gel powder in hydrofluosilic acid having a concentration of 2.0 mol per 1 liter until saturation was reached, that is to say, 20 grams per 1 liter, and by further adding 0.005 mol of boric acid per 1 liter. The glass substrate described above was dipped in this solution for 100 minutes, and a

skeleton layer possessing a thickness of about 90 nm was installed onto the surface of the glass. Thereafter, it was washed and dried.

[0018] A Petri dish in which approximately 2 g of hexadecafluorodecyltrichlorosilane (HDFDTCS) and the aforementioned reflection preventive glass substrate were placed was set in a chamber. After they were vacuumed for 2 minutes using a vacuum pump, the vent was closed and they were heated to a temperature of 80°C. After one hour of reacting, it was raised to a temperature of 99°C while being vacuum pulled, and the excess HDFDTCS was removed with a cold trap. Based on this, soiling preventive low reflective index glass such as that shown in Diagram 1 comprised of a glass substrate, a 900 nm thick porous glass reflection preventive membrane cover membrane on its surface, and a fluorosilane single molecule membrane was obtained. Also, in order to examine its reproducibility, the same experiment was repeated so as to obtain two samples.

[0019] Diagram 2 is the visible light reflective index. For the ordinary untreated soda lime glass 1 (the one dot chain line), its reflective index was 8 ~ 9%; in comparison, with the glass plate 2 (the dotted line) where only the soiling preventive layer was formed without the formation of a porous layer on its surface, it could be readily seen that its reflective index had been severely reduced (21% at a wavelength of 500 nm). Also, with the soiling preventive low reflective index glass 3 (the solid line) where a soiling preventive layer was further formed on the porous layer, it became clear that the reflective index reduction effect had been sufficiently maintained (0.72% at a wavelength of 500 nm).

[0020] Next, by having the same person lightly touch the surfaces of the glass plate test materials formed with a porous layer on their surfaces and the soiling preventive low reflective index glass plate test material further formed with a soil preventive layer on the porous layer, and simultaneously observing the left/right fingerprints which had been placed, the former clearly showed a trace of fingerprints; in comparison, the latter could be seen with a slight trace of fingerprints, and the difference in soiling based on the presence/absence of the soiling treatment became clear. Based on this, it was clear that fingerprints became difficult to attach by administering a soiling preventive treatment.

[0021] As the contact angles of water (surface tension of 72.8 m Nm<sup>-1</sup>) and n-hexadecane (surface tension of 27.3 m Nm<sup>-1</sup>) with the low reflective glass before the administration of the soiling preventive treatment described above, and low reflective glass on which the soiling preventive treatment described above had been performed were measured, the low reflective glass before the administration of the soiling preventive treatment described

above was respectively a contact angle of 0 degrees for water and 0 degrees for n-hexadecane; in comparison, the contact angle of the low reflective index glass on which the soiling preventive treatment described above had been performed were respectively 120.9 degrees (standard deviation of 1.17) for water and 80.7 degrees (standard deviation of 3.46) for n-hexadecane. For either contact angle, it is clear that those of the samples administered with the soil preventive treatment became much larger. From this result, by administering a soil preventive treatment, it became clear that it had become difficult for water and oil to attach. Accordingly, a soiling preventive effect had been developed against soiling from water and oil.

#### [0022] [Effectiveness of the Invention]

As explained above, it is clear that the soiling preventive low reflective index glass of this invention not only possesses a large reflection preventive function, but it also possesses an excellent soiling preventive function whereby it is difficult for soiling by those such as fingerprints to attach.

[0023] Therefore, the soiling preventive low reflective index glass based on this invention is capable of being suitably used for the front glass of CRTs such as personal computers.

#### [Brief Explanation of the Diagrams]

[Diagram 1] Diagram 1 is an explanatory diagram showing the construction of the soiling preventive low reflective glass of this invention.

[Diagram 2] Diagram 2 is an explanatory graph expressing the visible light reflection spectrum of the soiling preventive low reflective glass of this invention.

#### [Explanation of the Numerics]

- 1 ---- Glass substrate
- 2 ---- Reflection preventive (porous) membrane
- 3 ---- Soiling preventive layer

DIAGRAM 1

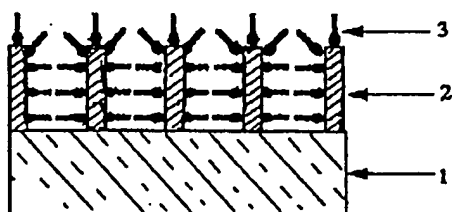
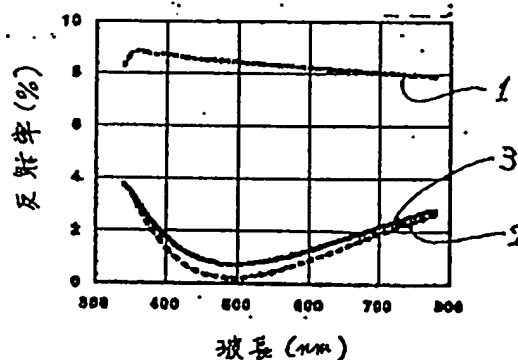


DIAGRAM 2



Translated By : Naoko Fujioka (612) 770-8206

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279061

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/42		7003-4G		
H 0 1 J 29/89				
// H 0 1 J 9/20	A	7250-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-65510	(71)出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22)出願日	平成5年(1993)3月24日	(72)発明者	多田弘明 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(72)発明者	永山裕嗣 大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本 板硝子株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 防汚性低反射率ガラス物品

(57)【要約】

【目的】本発明は、パーソナルコンピュータのCRT前面ガラス等に用いる防汚性低反射率ガラスに関する。

【構成】ガラス基材(1)と、そのガラス基材(1)の表面に形成させた多孔質からなる反射防止膜(2)と、該反射防止膜(2)の表面に形成させたフロロシランの防汚層(3)からなることを特徴とする防汚性低反射ガラス物品である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基材(1)と、前記ガラス基材

(1)の表面に形成させた多孔質からなる反射防止膜(2)と、該反射防止膜(2)の表面に形成させたフロロシランの防汚層(3)からなることを特徴とする防汚性低反射率ガラス。

【請求項2】前記防汚層が(3)減圧CVD法で作製されるものである請求項1記載の防汚性低反射率ガラス物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、防汚性低反射率ガラス、特にパーソナルコンピューターのディスプレイ例えばCRTの前面ガラス等に用いる防汚性低反射率ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、OA化の急速な進展にともなうて、長時間にわたるCRT作業による目の疲労が問題になっている。この問題を軽減するために、CRT前面に反射防止ガラスが使用されている。ガラスの反射率を小さくする方法には、(i)低屈折率膜、(ii)多層干渉膜および(iii)多孔質膜の利用がある。

【0003】低屈折率膜による反射率の低減は、光の干渉効果に基づいている。理論的には、被膜の光学的膜厚が $\lambda/4$  ( $\lambda$ は波長)で、かつ、波長 $\lambda$ における被膜の屈折率( $n_f$ )とガラスの屈折率( $n_g$ )が $n_f = n_g^{1/2}$ の関係にある時に、波長 $\lambda$ における光の反射率は0になる。 $n_g$ は約1.5であるから、 $n_f = 1.22$ を有する材料が最適である。実際には、これに近い屈折率を有する $MgF_2$  ( $n_f = 1.38$ )あるいは水晶石( $AlF_3 \cdot 3NaF$ ,  $n_f = 1.33$ )が用いられている。

【0004】多層干渉膜は光の多層干渉理論に基づいて、高屈折率膜および低屈折率膜を交互に積層したもので、単層膜に比べて反射率を広い波長域で低減することが可能である。材料的には、通常、低屈折率膜として $MgF_2$ 、 $SiO_2$  ( $n_f = 1.46$ )が高屈折率膜として $TiO_2$  ( $n_f = 2.3$ )が用いられる。

【0005】また多孔質層としては、ガラス表面を無機酸で処理した時に得られるスケルトン層が代表的なものとしてあげられる。このスケルトン層は、1リットル当たり1~4モルの濃度の珪弗化水素酸のシリカ過飽和水溶液に珪酸塩ガラス基材を25~50℃で1~4時間浸漬することにより基材の表面層中の酸化珪素以外の成分例えばナトリウム、カリウムなどの成分を水溶液中に溶出させて表面層から除去することにより形成する。

【0006】このようにして得られたスケルトン層の個々のスケルトンの直径は数nm~数十nmである。またスケルトン層の厚みは、基材と珪弗化水素酸のシリカ過飽和水溶液との接触時間を大きくすれば大となるが、10nm~300nmが適当である。300nmを越える

とガラス物品の透明性が低下して好ましくない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記3者の反射防止性能を比較すると、一般に、多層干渉膜および多孔質層が特に優れている。

【0008】しかしながら、多層干渉膜は膜厚制御が困難であるばかりでなく、コストが高い。これは、多層膜であるが故に避け難い問題である。

【0009】一方、多孔質層は1層の処理で済むことから、コスト的には有利であるが、表面凹凸形状のために汚れが付き易く、例えば前面ガラス板に人の指が触れると指の油脂成分がガラス表面に付着し易くしかも落ちにくいという欠点がある。しかも、無理に汚れを落とそうとすれば、表面が傷つき易いということも問題である。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上述の様な多孔質層を有する低反射ガラスが一般的に抱える汚れの問題点を克服するために、本発明に係わる低反射ガラス物品は最表面にフロロシランからなる防汚層を設けている。

【0011】防汚層を形成する材料としては、表面自由エネルギーの低いもので、かつ、多孔質層表面との化学結合性を有するものであれば、いかなるものでも使用することができる。通常のシランカップリング剤、ポリオルガノシロキサンなどもある程度の効果があり、使用することが可能であるが、本発明者らは鋭意研究の結果、中でもフロロシラン系の材料が特に有効であることを見いだした。フロロシラン系の材料としては、片末端に少なくとも1個の塩素を有するフロロシランなどを用いることが可能であるが、ヘプタデカフルオロメチルジクロロシラン、ヘプタデカフルオロトリクロロシラン等を特に好適に使用することができる。

【0012】防汚層の膜付け方法としては、特に限定されず、公知のラビング法、ディッピング法、ゾルーゲル法などを用いることができるが、多孔質内部への均一な膜形成の観点から、特に減圧CVD法が有効であることが明らかになった。

【0013】CVD処理時の真空度は、十分なフロロシラン系の材料の蒸気圧が得られるように設定すれば良い。従って、用いるフロロシラン系の材料の種類によって異なるが、通常は10Torr程度で十分である。

【0014】防汚層と基板表面との反応を促進するためには、CVD処理時に基板を加熱することが有効である。加熱温度は、基板表面物質および処理剤の種類によって異なるが、 $SiO_2$ 表面を、片末端に少なくとも1個の塩素を有するフロロシラン系処理剤で処理する場合には80℃程度で十分である。この反応は $Si-OH$ 基と塩素基を有するフロロシランの脱塩酸反応である。

【0015】防汚層は、単分子膜であることが好ましい。

【0016】

【実施例】以下、図1に示した本発明の実施例に係わる防汚性低反射ガラスについて詳細に説明する。図1は表面に多孔性反射防止膜を形成したソーダライムガラスに防汚処理を施した基板の断面を模式的に示している。1はガラス基板、2は多孔質低反射率膜、3は防汚層である。防汚層3を構成するマッチ棒形状はパーフルオル基分子を表わし、そのマッチ棒の頭部分は基材とのシロキサン結合分子であって多孔質低反射率膜の孔に入りこんでいる。

【0017】ソーダライムガラスの板を1.0%の弗酸水溶液に30分間浸漬して表面の汚れを落とした後、水洗した。次に35℃で、1リットル当たり2.0モルの濃度の珪弗化水素酸にシリカゲル粉末を飽和に達するまで、すなわち1リットル当たり20グラム溶解させ、さらにほう酸を1リットル当たり0.005モル添加してシリカ過飽和水溶液を調製した。この水溶液に上記ガラス基材を100分間浸漬してガラス板表面に厚みが約90nmのスケルトン層を設けた。その後それを洗浄、乾燥させた。

【0018】約0.2gのヘキサデカフルオロデシルトリクロロシラン(HDFDTCs)を入れたシャーレおよび前記反射防止ガラス基板をチャンバー内にセットした。真空ポンプで2分間真空引きした後に、系を閉じて80℃に加熱した。1時間反応させた後に、真空引きしながら99℃まで昇温し、コールドトラップで余分のHDFDTCsを除去した。これにより図1に示すような、ガラス基板、その表面上の厚み900nmの多孔質ガラス反射防止膜被膜、およびその上のフルオロシラン単分子膜からなる防汚性低反射率ガラスが得られた。なお、再現性を調べるために、同じ実験を繰り返し、2つのサンプルを作製した。

【0019】図2は可視光反射率スペクトルである。通常の無処理のソーダライムガラス1(1点鎖線)では、反射率は8~9%であるのに対して、表面に多孔質層を形成せず防汚層のみを形成させたガラス板2(点線)は、反射率は著しく減少(波長500nmでは0.21%)していることがわかる。また、多孔質層の上に更に防汚層を形成させた防汚性低反射率ガラス3(実線)はその反射率低減効果は十分に維持されていることが明らかである(波長500nmでは0.72%)。

【0020】次に同じ人が、表面に多孔質層を形成した

ガラス板試料および多孔質層の上に更に防汚層を形成させた防汚性低反射率ガラス板試料の表面を指で軽く触って同時に左右の指紋をガラス上に付けたものを観察すると、前者試料では指紋の跡がくっきりと見えるのに対して、後者試料では指紋の跡がかすかに見え、防汚処理の有無による汚れの差異は明瞭であった。これより、防汚処理を施すことによって、明らかに指紋が付き難くなっていることがわかる。

【0021】上記防汚処理を行う前の低反射ガラスおよび上記防汚処理を行った低反射率ガラスに対する水(表面張力72.8mNm<sup>-1</sup>)およびn-ヘキサデカン(表面張力27.3mNm<sup>-1</sup>)の接触角を測定したところ、上記防汚処理を行う前の低反射ガラスは、水の接触角は0度、n-ヘキサデカンのそれは0度であり、それに対して、上記防汚処理を行った低反射率ガラスに対する水およびn-ヘキサデカンの接触角はそれぞれ120.9度(標準偏差1.17)および80.7度(標準偏差3.46)であった。いずれの接触角も防汚処理を施したサンプルの方が著しく大きくなっていることがわかる。この結果から、防汚処理を施すことにより、水、油等が付着し難くなることが明らかである。従って、親水性および親油性の汚れに対して、防汚効果が発現されることが理解できる。

#### 【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の防汚性低反射率ガラスは、大きな反射防止機能を有すると同時に、指紋などによる汚れが付着しにくく、優れた防汚機能を有することが明らかである。

【0023】従って、本発明による防汚性低反射率ガラスは、コンピューター等のCRT前面ガラスに好適に使用することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

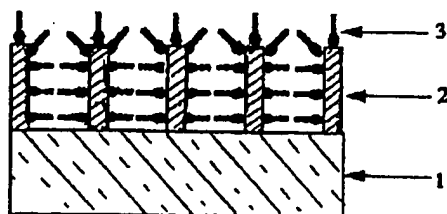
【図1】 本発明の防汚性低反射ガラスの構成を示す説明図である。

【図2】 本発明の防汚性低反射ガラスの可視光反射率スペクトルを表わす説明図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 反射防止(多孔質)膜
- 3 防汚層

【図1】



【図2】

